

고분자 전해질 연료전지 적용을 위한 DME 자열개질가스 내 CO제거 공정 특성 연구

최승현*, 배중면*[†]

*KAIST 기계공학과

Experiment of CO Cleaning Process in DME Autothermal Reformate Gas for PEMFC Application

SEUNGHYEON CHOI*, JOONGMYEON BAE*[†]

**School of Mechanical, Aerospace & Systems Engineering, KAIST
335 Gwahangro Yuseong-gu Daejeon 305-701, Korea*

ABSTRACT

Hydrocarbon is required to be converted to pure hydrogen without carbon monoxide (CO) for polymer exchange membran fuel cell (PEMFC) applications. In this paper, CO cleaning processes as the downstream of Dimethyl ether (DME) autothermal reforming process were performed in micro-reactors. Our study suggested two kinds of water gas shift (WGS) reaction process: High Temperature shift (HTS) - Low Temperature shift (LTS), Middle temperature shift (MTS). Firstly, using perovskite catalyst for MTS was decreased efficiency since methanation. Using HTS-LTS the CO concentration was decreased about 2% (N₂ & H₂O free) with the reaction temperature of 420°C and 235°C for HTS and LTS, respectively. As the final stage of CO cleaning process, preferential oxidation (PROX) was applied. The amount of additional oxygen need 2 times of stoichiometric at 65°C. The total conversion reforming efficiency of 75% was gained.

KEY WORDS : Dimethyl ether(디메틸에테르), CO-cleaning(일산화탄소 제거), Autothermal reformate gas(자열개질가스), WGS(수성가스치환반응), PROX(선택적산화반응), PEMFC(고분자 전해질 연료전지)

1. 서 론

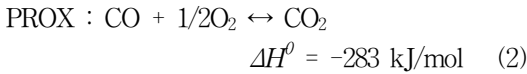
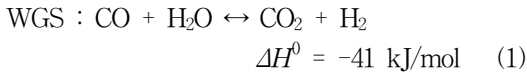
수소를 이용한 차세대 에너지 변환장치인 연료전지는 높은 에너지 효율과 친환경적인 특성 때문에 새로운 에너지원으로 주목받고 있다. 연료전지

는 작동 온도 영역에 따라 크게 고온형 연료전지와 저온형 연료전지로 구분할 수 있다. 대표적인 고온형 연료전지로는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)가 있다. 높은 온도로 인해 수소 이외에 일산화탄소(CO)나 메탄(CH₄)과 같은 연료가 포함되어도 운전이 원활하게 이루어 질 수 있다는 장점이 있다¹⁾. 하지만, 높은 작동 온도와 더불어 기

[†]Corresponding author : jmbae@kaist.ac.kr

[접수일 : 2011.4.22 수정일 : 2011.7.20 게재확정일 : 2011.8.22]

계적 강도가 떨어지기 때문에 이동성이 있는 수송용 보조전원 장치 등의 활용에는 적합하지 않다. 이동이 가능한 장치의 경우 고온형 연료전지보다 저온형 연료전지, 그 중에서도 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)가 주로 이용된다. PEMFC의 경우 CO와 같은 연료가 수소와 함께 공급될 경우 촉매 피독 현상으로 연료전지 운전이 어렵다^{2,3)}. 따라서 이를 제거하기 위해서 CO를 물과 반응시켜 수소를 생산하는 수성가스치환반응(water gas shift reaction, WGS) 공정과 남은 극소량의 CO만을 연소시켜 제거하는 선택적산화반응(preferential oxidation, PROX) 공정이 필요하다.



본 연구에서는 차세대 수소 운반체로 주목받고 있는 디메틸에테르(dimethyl ether, DME) 자열개질반응(autothermal reforming, ATR)을 거쳐 생성된 고농도 수소 합성가스에 포함되어 있는 일산화탄소 농도를 줄이기 위한 WGS단 반응을 설계하기 위한 실험을 수행하였다. 또한 설계한 WGS 공정을 거친 개질가스를 PROX 공정을 통해 CO농도를 10ppm이하로 줄이기 위해 필요한 최적 운전조건(온도, 추가 공기량)을 관찰하기 위한 실험을 수행하여 그 결과를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 실험방법

2.1.1 CO제거공정 설계안

DME 자열개질가스 속에 포함되어 있는 CO를 제거하기 위해 WGS단을 설계하는 방법으로는 Fig. 1과 같이 세 가지 방법이 있다. 일반적으로 고온 수성가스치환반응(HTS)과 저온 수성가스치환방법(LTS)

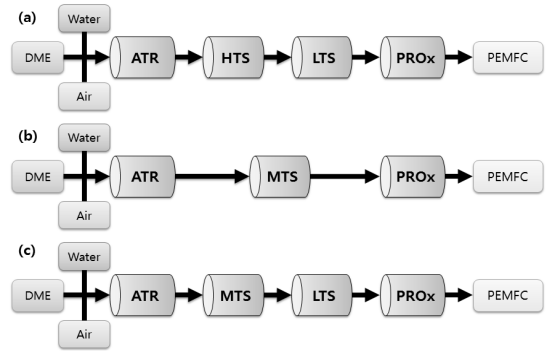


Fig. 1 Three concepts of CO-cleaning process (WGS reactor)

을 연동하는 방법(a)을 사용한다. 고순도 수소 수득이 가능하나 화학 반응부가 크고 수가 많기 때문에 온도 및 유량제어가 어렵고 사용 전 촉매를 환원하는 공정이 필요하다는 단점이 있다. (a) 방식의 단점을 보완하는 방법으로 중온 수성가스치환반응(MTS) 촉매를 이용한 방법(b)이 사용될 수 있다. CO전환율이 높은 페로브스카이트 구조의 촉매를 활용⁴⁾하여 시스템의 부피를 줄일 수 있다. 하지만 CO전환율이 (a)에 비해 낮기 때문에 WGS 후단에서 PROX 공정이 어려울 수 있다. 이 경우, MTS반응 후단에 LTS를 추가하는 방법(c)이 제시될 수 있다. (c)의 경우 산화에 약한 HTS촉매를 쓰지 않고 (a)에 비해 열교환이 용이하다는 장점이 있다.

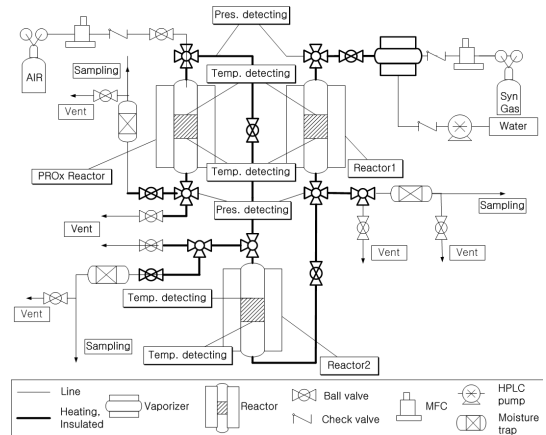


Fig. 2 Schematic of the CO-cleaning experimental apparatus

Table 1 Composition of synthetic gas

Gas	H ₂	CO ₂	CO	N ₂	H ₂ O
Syn gas	38.5	13.5	9.5	38.5	-
Inlet composition	31.0	10.7	7.7	32.1	18.5

2.1.2 실험장치 설계

WGS 설계안 및 PROX 반응을 평가하기 위해 Fig. 2와 같은 실험장치를 구성 하였다. DME 자열 개질실험을 통해 구한 조성을 토대로 Table. 1과 같은 합성가스를 제조하고, 추가적으로 물을 반응기 (reactor)로 공급하였다.

먼저 MTS반응의 적용 가능성을 파악하기 위해 Reactor1에 GNP(glycine nitrate process) 방법을 통해 제조한 LSCR(La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.95}Ru_{0.05}O₃) 페로브스카이트 구조체 촉매를 넣었고, Reactor 2는 비워 두었다. MTS 반응 특성을 살펴본 뒤, Reactor 1, 2에 Sud-Chemi사의 상용 HTS, LTS 촉매를 넣어 HTS-LTS 촉매의 반응특성을 살펴보았다. PROX 단은 Osaka gas에서 사용하고 있는 상용촉매를 사용하였고, 추가적인 산소는 일반 압축공기를 MFC (mass flow controller)를 이용하여 유량을 변화시키며 주입하였다.

반응기로 공급되는 물은 탈이온수(>15MΩ)를 HPLC (High performance liquid chromatograph)용 펌프를 이용하여 공급하였다. 생성 가스는 제습제를 통해 물을 제거한 후 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector)가 장착된 Agilent사의 6890 GC(gas chromatograph)를 이용하여 분석하였다. 분석한 가스에서의 개질효율⁵⁾은 아래와 같이 정의하였다.

$$\text{개질효율}(\text{reforming efficiency}(\%)) = \frac{(\text{LHV of H}_2)}{(\text{LHV of DME})} \times 100 \quad (3)$$

또한 촉매단에 유입되는 유량에 대한 변수인 GHSV (gas hourly space velocity)를 아래 식 (4)와 같이 정의하였다.

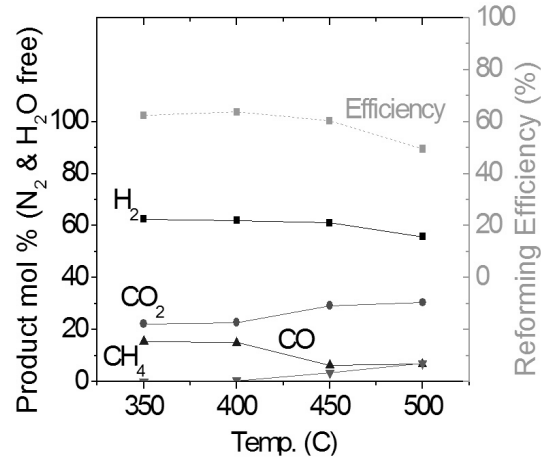


Fig. 3 Reforming efficiency and product distribution vs. Temperature with LSCR perovskite catalyst. GHSV=5000/h

$$(GHSV) [1/h] = \frac{(\text{total flow rate [ml/min]})}{(\text{Volume of catalysts bed[ml]})} \quad (4)$$

GC의 측정범위를 벗어나는 PROX 후단의 1% 미만의 저농도 CO의 경우, Sensoronic 사의 NDIR에 추가적으로 설치한 저농도 CO검출기를 이용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 WGS 설계안 평가

3.1.1 중온 WGS (MTS) 적용

DME 자열개질가스 내 포함된 CO를 MTS반응을 통해 제거하는 공정을 실험하였다. 반응기로 유입되는 유량을 GHSV 약 5000/h로 고정하고, 각 온도에서의 가스조성을 측정하고 효율을 계산한 결과는 Fig. 3과 같다.

450°C이상의 온도에서 CO와 수소가 줄어들고 다량의 CH₄이 생성되는 것을 보아 LSCR 촉매는 450°C부터 활성이 이루어짐을 확인하였다. LSCR이 높은 일산화탄소 전환율을 보였던 가스조성³⁾과는 달리 수소의 분압이 높고 물의 분압은 낮기 때문에 열역

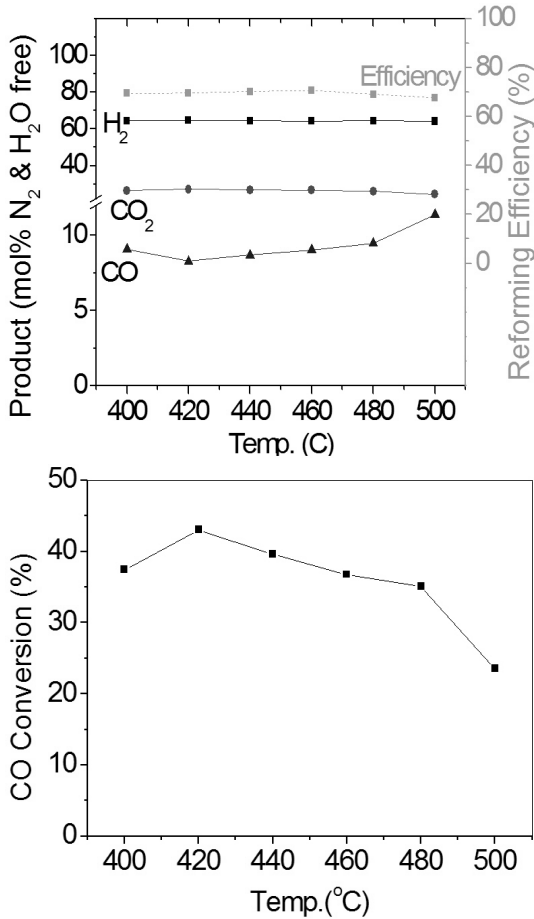


Fig. 4 Reforming efficiency and product distribution (up), CO conversion rate (down) vs. Temperature with Sud-chemi HTS catalyst. GHSV=5000/h

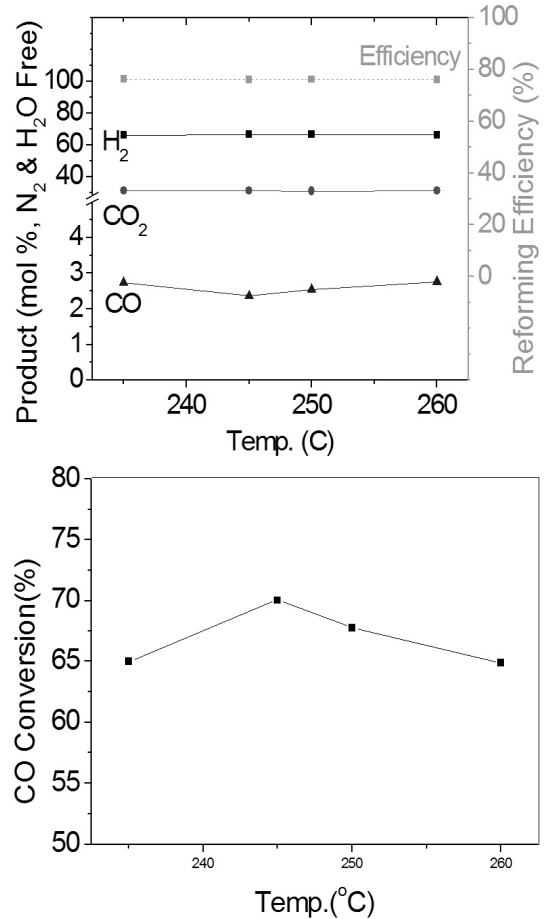
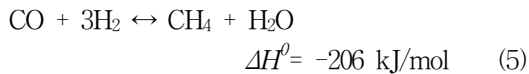


Fig. 5 Reforming efficiency and product distribution (up), CO conversion rate (down) vs. Temperature with Sud-chemi LTS catalyst. GHSV=5000/h

학적으로 메탄화반응으로 인한 메탄 생성량이 증가하기 때문에 이러한 현상이 발생한다.



실험 결과 PEMFC에서 이용하는 수소의 분압을 감소시키기 때문에 MTS반응을 이용한 WGS설계는 DME 자열개질반응에서는 적합하지 않다. 따라서, 본 연구에서는 (a)방법인 HTS-LTS를 연동하여 WGS단을 구성하였다.

3.1.2 HTS-LTS 연동운전

MTS반응으로는 우리가 원하는 결과를 얻지 못하였기 때문에 일반적으로 사용되는 HTS-LTS 반응을 이용하여 WGS설계하였다. Reactor 1과 2에 각각 HTS, LTS촉매를 넣은 뒤, GHSV를 5000/h⁽⁶⁾로 고정하여 실험을 수행하였다.

촉매의 특성은 개질가스의 조성과 함께 CO 전환율로 평가하였다.

$$\text{CO 전환율} (\text{CO conversion rate} [\%]) = \frac{\text{amount of converted CO}}{\text{Inlet CO}} \times 100 \quad (6)$$

HTS 반응 결과는 Fig. 4와 같다. 모든 온도 구간에서 메탄화반응이 일어나지 않고 선택적으로 CO가 제거되었다. 효율은 크게 변화가 없으나, 420℃ 부근에서 일산화탄소의 전환율이 가장 높다. 따라서 본 설계조건에서 HTS 반응의 최적 온도는 420℃에 맞춘 뒤 LTS반응기의 개질가스 조성을 분석하였다. LTS 반응결과는 Fig. 5와 같다.

HTS와는 달리 매우 좁은 온도범위에서도 일산화탄소의 농도의 변화가 심한 것을 확인할 수 있었다. HTS와 마찬가지로 메탄화반응이 발생하지는 않았고, 245℃ 근처에서 가장 높은 일산화탄소 전환율을 보이고 있다.

3.2 PROX 반응기 설계

3.2.1 필요 공기량 계산

PROX는 LTS 후단에서의 개질가스에 추가적인 산소를 공급하여 일산화탄소를 선택적으로 산화시켜 제거하는 공정이다. 이에 LTS 후단에서 생성되는 일산화탄소의 양을 계산하고 이 양의 1/2이 이론적으로 필요한 산소의 양이 된다.

$$\begin{aligned} (\text{amount of CO})[\text{ml}/\text{min}] &= \\ (\text{total flow}[\text{ml}/\text{min}]) \times (\text{mol}\% \text{ of CO}[\%]) &= (7) \\ 170 \times 1.326 \div 100 = 2.37 [\text{ml}/\text{min}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{amount of O}_2 \text{ need})[\text{ml}/\text{min}] &= \\ (\text{amount of CO}) \div 2 = 1.185 [\text{ml}/\text{min}] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} (\text{amount of air need})[\text{ml}/\text{min}] &= \\ (\text{amount of O}_2 \text{ need}) \times 4.76 = 5.63 [\text{ml}/\text{min}] \end{aligned} \quad (9)$$

이론적으로 필요한 양만큼의 산소가 들어갈 때를 O₂/CO=0.5로 정의한 뒤, 아래 실험에서 유입되는 공기량의 비율을 표현하였다.

3.2.2 PROX 필요 공기량 측정 실험

축매 제조사에서 약 95℃ 이하의 운전조건을 제시하였기 때문에 PROX 반응기 온도를 85℃로 유지하였다. PROX 반응의 발열량을 고려하여 GHSV

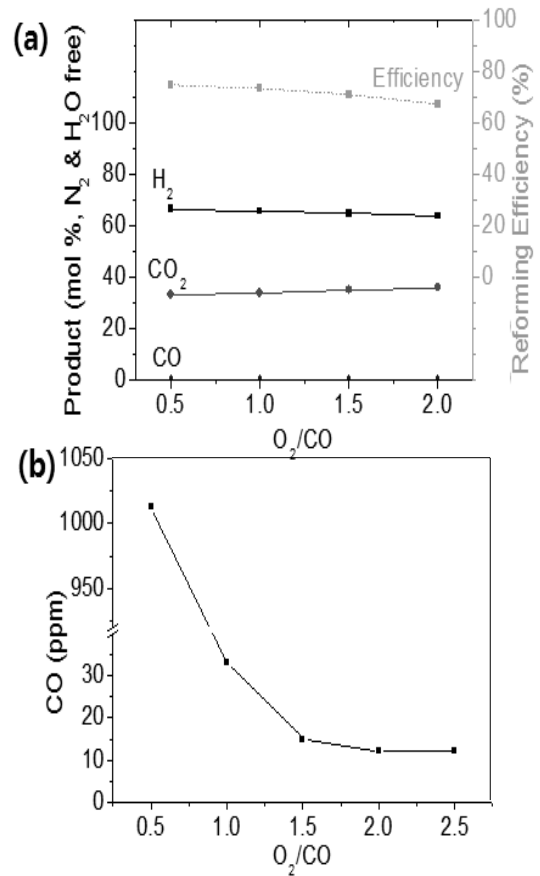


Fig. 6 (a) Reforming efficiency and product distribution vs. O₂/CO ratio with osaka-gas PROX catalyst. (b) low level CO concentration. Temp.=85℃, GHSV=2000/h

를 약 2000/h로 낮추었다. PROX 반응기에 유입하는 산소의 양을 증가시키면서 전체 개질가스의 조성을 GC로 분석함과 동시에 일산화탄소의 농도를 NDIR 장비로 측정하였다.

산소량을 증가시키면서 변하는 가스조성 및 효율을 Fig. 6(a), 이 때 CO농도를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 이론적인 산소량인 O₂/CO=0.5일 때는 일산화탄소가 저감이 제대로 이루어지지 않았다. 산소량이 이론값의 2배가 되면서부터 일산화탄소의 농도가 약 30ppm까지 저감되는 것을 확인할 수 있었다. 이론적인 값의 3배 (O₂/CO=1.5)가 되는 시점부터는 공급되는 산소의 양이 증가하더라도 약 10ppm 근처

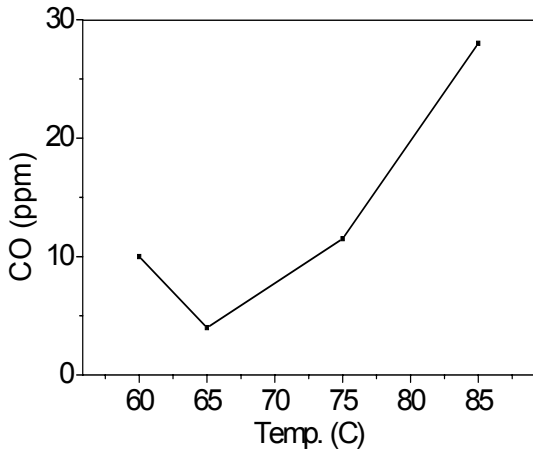


Fig. 7 Low level CO concentration vs temperature with osaka-gas PROX catalyst. $O_2/CO=1$, $GHSV=2000/h$

에서 더 이상 감소하지 않음을 확인할 수 있다. 한편, 산소의 양이 많아지지만 연료전지의 연료로 쓰이는 수소가 산화하여 물로 전환되기 때문에 개질 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 이론적인 값의 약 두 배 ($O_2/CO=1.0$)의 산소량을 가지고 충분히 일산화탄소를 선택적으로 산화할 수 있는 사실을 알 수 있다.

85°C에서는 산소의 양만으로 PEMFC에 적용이 가능한 10ppm이하의 일산화탄소의 농도를 맞추는 것이 어렵기 때문에 O_2/CO 를 1.0으로 고정하고 온도 조건을 변화시켰을 때 일산화탄소의 농도를 측정하여 Fig. 7과 같이 나타내었다.

85°C에서 온도가 감소할수록 일산화탄소의 농도가 감소하다 65°C 근방에서부터 다시 일산화탄소의 농도가 증가한다. 이는 열역학적으로 온도가 낮을수록 일산화탄소의 양이 감소하는 경향을 따라가다, 65°C 이하로 내려가면 촉매의 활성이 떨어져 촉매가 역할을 하지 못하기 때문에 일산화탄소의 농도가 다시 증가하기 때문이다.

4. 결 론

1) DME를 자열개질하여 얻은 가스를 페로브스카이트구조의 LSCR로 MTS 반응을 시키면, 높은

수소농도로 인하여 메탄화반응이 일어나 수소의 분압이 감소한다. 따라서 DME 자열개질가스의 CO를 제거하기 위한 MTS반응 촉매로 LSCR은 부적절하다.

- 2) 상용 촉매를 이용한 HTS-LTS 반응으로 WGS 단을 구성했을 시, $GHSV$ 5000/h에서 HTS는 약 420°C, LTS는 약 240°C 근처에서 가장 높은 일산화탄소 전환율을 보이고, LTS 후단의 일산화탄소 농도는 약 2.3%(N_2 & H_2O free)로 나타났다.
- 3) PROX 반응을 위해서 WGS후단에 포함된 일산화탄소 양의 약 2배 정도의 산소가 필요하고 그 이상이 될 경우 일산화탄소의 저감은 크게 일어나지 않고 수소가 산화반응을 하여 개질효율이 감소한다.
- 4) 포함된 일산화탄소 양의 약 2배 정도의 산소를 가하여 PROX 반응을 수행하였을 때, 반응기 온도가 약 65°C 부근에서 일산화탄소의 농도를 약 3ppm까지 줄일 수 있었다.
- 5) 최종적으로 PROX 후단에서 일산화탄소 농도는 약 3ppm이고 이 때 개질효율은 약 75.4%였다.

후 기

본 연구는 대경광역권 선도산업 육성사업의 지원을 받아 수행하였습니다. 또한 지식경제부의 연료전지 핵심원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 또한 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

참 고 문 헌

- 1) J. M. Bae, S. K. Lim, H. J. Jee, J. H. Kim, Y. S. Yoo, and T. H. Lee, "Small Stack Performance of Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cells using Stainless Steel Interconnects and Anode-supported Sing Cell", J. Power Source, Vol. 172, Issue 1, 2008, pp. 100-107.
- 2) J. Larminie and A. Dicks "Fuel Cell Systems

- Explained” 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., England, 2003, p. 239.
- 3) J. T. Kwon, J. B. Kim, “Effect of CO in Anode Fuel on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”, 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 19, No. 4, pp. 291-298.
 - 4) S. H. Jun, “Study on perovskite structure catalyst for water-gas shift reaction”, KAIST Master’s Thesis, 2011, pp. 16, 22-31.
 - 5) Ahmed, S. and Krumpelt, M, “Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cell”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, 2001, pp. 291-301.
 - 6) Sud-Chemi AG, “Primary Reforming Operating Manual”.